

COMPOSITION FOR WORKING FLUID IN REFRIGERATOR

Patent Number: ✓ JP9025492
Publication date: 1997-01-28
Inventor(s): FUKUDA MASAHIRO; KOBAYASHI YUICHIRO; SAKAI AKIMITSU; TOGASHI HIROYASU; HAGIWARA TOSHIYA
Applicant(s):: KAO CORP
Requested Patent: ☐ JP9025492
Application Number: JP19950200505 19950712
Priority Number (s):
IPC Classification: C10M169/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having excellent lubricity and miscibility with a hydrofluorocarbon and capable of significantly reducing wearing amount in a contact face to a metal, containing a specific lubricating oil composition and a hydrofluorocarbon.

SOLUTION: This composition contains (A) a lubricating oil composition comprising (A1) a base oil mainly composed of an ester-based, a polyalkylene glycol-based or a carbonate-based synthetic oil, or their mixture, (A2) a compound of formula I [$R<1>$ is a 2-4C (branched) alkylene; (p) is 0-30; $R<2>$ is H, a 1-18C (branched) alkyl, a 2-18C (branched) alkenyl, etc., and is not H when (p)=0] and (A3) a compound of formula II [$R<3>$ - $R<6>$ are each H, a 1-18C (branched) alkyl, a 2-18C (branched) alkenyl, etc.; $R<7>$ is same as $R<1>$ (m) is 0-4, and, when (m)=0, more than one of $R<3>$, $R<4>$ and $R<6>$ are each a group except H and, when (m)=1-4, more than one of $R<3>$ - $R<6>$ are each a group other than H and (B) a hydrofluorocarbon.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-25492

(43)公開日 平成9年(1997)1月28日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|--------|----------------|---------|
| C 1 0 M 169/02 | | | C 1 0 M 169/02 | |
| // C 0 9 K 5/04 | | | C 0 9 K 5/04 | |
| F 2 5 B 1/00 | 3 9 5 | | F 2 5 B 1/00 | 3 9 5 Z |
| (C 1 0 M 169/02 105: 32 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 21 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-200505

(22)出願日 平成7年(1995)7月12日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 福田 昌弘

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72)発明者 小林 勇一郎

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72)発明者 酒井 章充

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74)代理人 弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 冷凍機作動流体用組成物

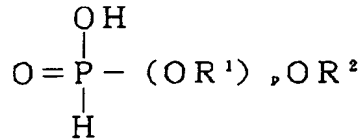
(57)【要約】

【構成】エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油を主成分とする基油に、酸性亜リン酸エステルおよびアミン化合物を配合してなる潤滑油組成物とハイドロフルオロカーบอนを含有することを特徴とする冷凍機作動流体用組成物。

【効果】本発明により、潤滑性に優れ、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性等に優れると共に、特に従来のリン化合物とアミン化合物との併用系よりも、金属接触面における摩耗量の低減が大幅に可能な冷凍機作動流体用組成物を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油を



(式中、 R^1 は炭素数2~4の直鎖又は分岐鎖アルキレン基を表し、 p は0~30を表し、 R^2 は水素原子、炭素数1~18を有する直鎖アルキル基、炭素数3~18を有する分岐鎖アルキル基、炭素数2~18を有する直鎖アルケニル基、炭素数3~18を有する分岐鎖アルケニル基、炭素数6~18を有するアリール基、炭素数7

主成分とする基油に、一般式(1)で表される酸性亜リン酸エステル、

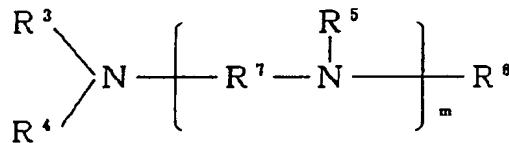
【化1】

(1)

~18を有するアラルキル基、炭素数1~18を有するハロゲン化アルキル基、又は炭素数6~18を有するハロゲン化アリール基を表す。但し、 p が0の時、 R^2 は水素原子ではない。)

並びに一般式(2)で表されるアミン化合物

【化2】



(2)

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一であっても又は異なってもよく、水素原子、炭素数1~18を有する直鎖アルキル基、炭素数3~18を有する分岐鎖アルキル基、炭素数2~18を有する直鎖アルケニル基、炭素数3~18を有する分岐鎖アルケニル基、炭素数6~18を有するアリール基又は炭素数7~18を有するアラルキル基を表し、 R^7 は、炭素数2~4の直鎖又は分岐鎖アルキレン基を表す。 m は0~4を表し、 m が0の時、 R^3 、 R^4 及び R^6 のうち、少なくとも一つは水素原子以外の基であり、 m が1~4の時、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち、少なくとも一つは水素原子以外の基である。)を配合してなる潤滑油組成物とハイドロフルオロカーボンを含むことを特徴とする冷凍機作動流体用組成物。

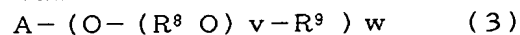
【請求項2】 酸性亜リン酸エステルとアミン化合物が、酸性亜リン酸エステルの酸価(mg KOH/g)にその配合重量(g)を乗じた値に対する、アミン化合物の塩基価(mg KOH/g)にその配合重量(g)を乗じた値の比率で1.0~5.0となる量で配合されている請求項1記載の冷凍機作動流体用組成物。

【請求項3】 酸性亜リン酸エステル及びアミン化合物の配合量の合計が、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油を主成分とする基油100重量部に対して0.05~5.0重量部である請求項1又は2記載の冷凍機作動流体用組成物。

【請求項4】 エステル系合成油が、(a)炭素数2~10の2~6価の飽和脂肪族多価アルコールと、炭素数2~9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル、(b)炭素数1

~10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族1価アルコールと、炭素数2~10の2~6価の多価カルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル、(c)炭素数2~10の2~6価の飽和脂肪族多価アルコールと、炭素数2~9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体および炭素数2~10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル、および(d)炭素数2~10の2~6価の飽和脂肪族多価アルコールおよび炭素数1~10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族1価アルコールと、炭素数2~10の2~6価の多価カルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル、からなる群より選ばれる1種以上である請求項1~3いずれか記載の冷凍機作動流体用組成物。

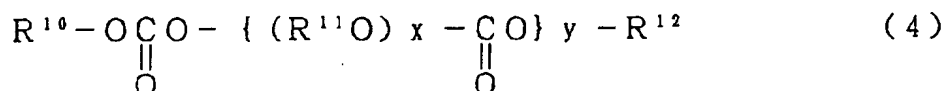
【請求項5】 ポリアルキレングリコール系合成油が、一般式(3)で表される請求項1~3いずれか記載の冷凍機作動流体用組成物。



(式中、 R^8 は炭素数2~4の直鎖又は分岐鎖アルキレン基を表す。 R^9 は水素原子、炭素数1~15の炭化水素基、又は炭素数2~15のアシル基を表す。 A は水素原子、炭素数1~15の w 価のアルコール残基、又は炭素数6~15の w 価のフェノール残基を表す。 v は1~50の数、 w は1~6の数を表す。ただし、 v 個の R^8 、 w 個の R^9 及び w 個の $\text{O}-(\text{R}^8\text{O})_v-\text{R}^9$ はそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

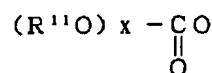
【請求項6】 カーボネート系合成油が、一般式(4)で表される請求項1~3いずれか記載の冷凍機作動流体用組成物。

【化3】



(式中、 R^{10} 及び R^{12} は同一であっても又は異なってもよく、炭素数1~18のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、又は $-(R^{14}\text{O})_z-R^{13}$ で示される基を表す〔ただし、 R^{13} は炭素数1~18のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアラルキル基、 R^{14} は炭素数2~18のアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基又はアラルキレン基、 z は1~100の整数を表す。 z 個の $R^{14}\text{O}$ は同じであっても異なっても良い。〕。 R^{11} は炭素数2~18のアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基又はアラルキレン基、 x は1~100の整数、 y は0~100の整数を表す。 x 個の $R^{11}\text{O}$ は同じであっても異なっても良く、また、 y 個の

【化4】



は同じであっても異なっても良い。)

【請求項7】 ハイドロフルオロカーボンと潤滑油組成物の混合比が、ハイドロフルオロカーボン/潤滑油組成物=50/1~1/20(重量比)である請求項1~6いずれか記載の冷凍機作動流体用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は冷凍機作動流体用組成物に関する。さらに詳しくは、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油を主成分とする基油に、特定のリン化合物及びアミン化合物を配合した潤滑油組成物とハイドロフルオロカーボンを含有する冷凍機作動流体用組成物を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、オゾン層保護のため冷蔵庫やクーラーに使用されているジクロロジフルオロメタン(CFC12)が使用規制され、1995年末には使用禁止されることが決まった。また、続いてルームエアコン等に使用されているクロロジフルオロメタン(HCFC22)の使用も規制されようとしている。そのため、このCFC12やHCFC22の代替品として、オゾン層を破壊することのない各種のハイドロフルオロカーボン(HFC)系の冷媒、例えば1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)やジフルオロメタン(HFC32)やペンタフルオロエタン(フロン125)が開発されている。

【0003】これらのHFC系の冷媒はCFC12やHCFC22に比べて極性が高く、従来より冷凍機油として一般的に使用されているナフテン系鉱油やポリ α -オ

レフィン、アルキルベンゼン等の潤滑油を用いると、これらの潤滑油とHFC系冷媒との相溶性が悪く、低温において二層分離を起こす。二層分離を起こすと、オイル戻りが悪くなり、熱交換機としての凝縮器や蒸発器の付近に厚い油膜を付着して伝熱を妨げたり、潤滑不良や起動時の発泡の発生等の重要欠陥の原因となる。そのために、従来の冷凍機油はこれらの新しい冷媒雰囲気下での冷凍機油として使用することができない。従って、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性が良い潤滑油が求められている。

【0004】又、潤滑性についてもCFC12やHCFC22においては、それが一部分解して塩化水素を発生させ、この塩化水素が摩擦面と反応して、塩化物皮膜を形成して潤滑性を良好にするという効果があった。しかしながら、塩素原子を含んでいないペンタフルオロエタンや1,1,1-トリフルオロエタン、ジフルオロメタン、1,1,1,2-テトラフルオロエタン等のようなHFC系冷媒にはこのような効果が期待できないため、これと共に使用する冷凍機油には従来のものより一層優れた潤滑性が求められる。

【0005】これらのハイドロフルオロカーボンとの相溶性の問題に対しては、エステル系の潤滑油、ポリアルキレングリコール系の潤滑油やカーボネート系の潤滑油を用いることにより解決される。しかしながら、潤滑性、特に耐摩耗性については十分良好であるとはいえず、従来のクロロフルオロカーボンやハイドロクロロフルオロカーボン-ナフテン系鉱油の系に比べ、ハイドロフルオロカーボン-エステル系潤滑油、ポリアルキレングリコール系潤滑油やカーボネート系潤滑油の系は劣る。

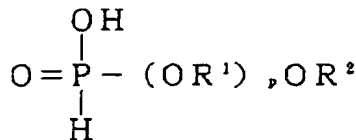
【0006】冷凍機作動流体の分野において、潤滑性を向上させる方法として冷凍機油に添加剤を加える方法が数多く提案されている。ハイドロフルオロカーボン共存下で潤滑性を向上させる方法としては、特開平2-87104、特開平3-28297、特開平3-285992、特開平4-28792、特開平4-100894、特開平5-59388、特開平5-230487、特開平6-88086、特開平6-145688、特開平6-184582に見られるようなリン酸トリエステルを添加する方法が述べられており、特開平4-100894、特開平5-59388、特開平6-145688、特開平6-184582に見られるような亜リン酸トリエステルを添加する方法、又、特開平5-230488、特開平5-302093に見られるようなハイドロジェンフォスファイトを添加する方法、特開平5-302093に見られるフォスフォネートを添加する方法が述べられている。更に、特開平5-17794には亜リン酸エステル(ジエステルのみ)とアミン化合物などを添加する方法が、特開平5-230487には、酸性リン酸エステルのアミン塩などを添加

する方法が開示されている。

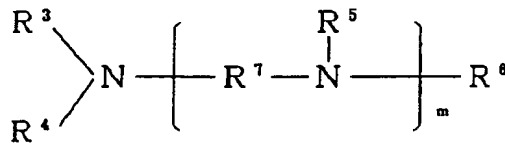
【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の課題を解決させるリン酸エステルとしては、リン酸トリエステル、亜リン酸トリエステル、ハイドロジェンフォスファイト、フォスフォネート及び酸性リン酸エステルとアミン化合物の併用等が提案されているが、これらのリン酸エステルを添加するだけでは、エステル系、ポリアルキレングリコール系又はカーボネート系潤滑油を基油とした場合に摩耗抑制効果が不十分である。さらに、ハイドロジェンフォスファイト及び酸性リン酸エステルを添加するとこれらの基油の加水分解を促進する問題がある。また、特開平5-17794号公報、特開平5-230487号公報に開示されている亜リン酸エステルとアミン化合物の併用や、酸性リン酸エステルのアミン塩などを添加する方法では、摩耗抑制効果が不十分であった。

【0008】従って、本発明の目的は、潤滑性に優れ、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性等に優れると共



【0012】(式中、 R^1 は炭素数2~4の直鎖又は分岐鎖アルキレン基を表し、 p は0~30を表し、 R^2 は水素原子、炭素数1~18を有する直鎖アルキル基、炭素数3~18を有する分岐鎖アルキル基、炭素数2~18を有する直鎖アルケニル基、炭素数3~18を有する分岐鎖アルケニル基、炭素数6~18を有するアリール基、炭素数7~18を有するアラルキル基、炭素数1~



【0014】(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一であっても又は異なってもよく、水素原子、炭素数1~18を有する直鎖アルキル基、炭素数3~18を有する分岐鎖アルキル基、炭素数2~18を有する直鎖アルケニル基、炭素数3~18を有する分岐鎖アルケニル基、炭素数6~18を有するアリール基又は炭素数7~18を有するアラルキル基を表し、 R^7 は、炭素数2~4の直鎖又は分岐鎖アルキレン基を表す。 m は0~4を表し、 m が0の時、 R^3 、 R^4 及び R^6 のうち、少なくとも一つは水素原子以外の基であり、 m が1~4の時、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち、少なくとも一つは水素原子以外の基である。)を配合してなる潤滑油組成物とハイドロフルオロカーボンを含むことを特徴とする冷凍機作動流体用組成物、

(2) 酸性亜リン酸エステルとアミン化合物が、酸性

に、金属接触面における耐摩耗性に優れた冷凍機作動流体用組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油を主成分とする基油に、アミン化合物と併用されていた亜リン酸エステルや酸性リン酸エステルとは構造や化学的性質の異なる酸性亜リン酸エステルとアミン化合物を添加することにより上記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明の要旨は、

(1) エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油を主成分とする基油に、一般式(1)で表される酸性亜リン酸エステル、

【0011】

【化5】

(1)

18を有するハロゲン化アルキル基、又は炭素数6~18を有するハロゲン化アリール基を表す。但し、 p が0の時、 R^2 は水素原子ではない。)

並びに一般式(2)で表されるアミン化合物

【0013】

【化6】

(2)

亜リン酸エステルの酸価(mg KOH/g)にその配合重量(g)を乗じた値に対する、アミン化合物の塩基価(mg KOH/g)にその配合重量(g)を乗じた値の比率で1.0~5.0となる量で配合されている上記

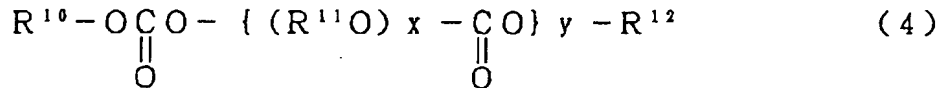
(1)記載の冷凍機作動流体用組成物、

(3) 酸性亜リン酸エステル及びアミン化合物の配合量の合計が、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油を主成分とする基油100重量部に対して0.05~5.0重量部である上記(1)又は(2)記載の冷凍機作動流体用組成物、

(4) エステル系合成油が、(a)炭素数2~10の2~6価の飽和脂肪族多価アルコールと、炭素数2~9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル、(b)炭素数1~10

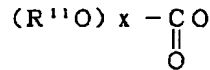
の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族1価アルコールと、炭素数2~10の2~6価の多価カルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル、(c)炭素数2~10の2~6価の飽和脂肪族多価アルコールと、炭素数2~9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体および炭素数2~10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル、および(d)炭素数2~10の2~6価の飽和脂肪族多価アルコールおよび炭素数1~10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族1価アルコールと、炭素数2~10の2~6価の多価カルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル、からなる群より選ばれる1種以上である上記(1)~(3)いずれか記載の冷凍機作動流体用組成物、

(5) ポリアルキレングリコール系合成油が、一般式(3)で表される上記(1)~(3)いずれか記載の冷



【0016】(式中、 R^{10} 及び R^{12} は同一であっても又は異なってもよく、炭素数1~18のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、又は $-(R^{14}\text{O})_z-R^{13}$ で示される基を表す〔ただし、 R^{13} は炭素数1~18のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアラルキル基、 R^{14} は炭素数2~18のアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基又はアラルキレン基、 z は1~100の整数を表す。 z 個の $R^{14}\text{O}$ は同じであっても異なっても良い。〕。 R^{11} は炭素数2~18のアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基又はアラルキレン基、 x は1~100の整数、 y は0~100の整数を表す。 x 個の $R^{11}\text{O}$ は同じであっても異なっても良く、また、 y 個の【0017】

【化8】



【0018】は同じであっても異なっても良い。))

(7) ハイドロフルオロカーボンと潤滑油組成物の混合比が、ハイドロフルオロカーボン/潤滑油組成物=50/1~1/20(重量比)である上記(1)~(6)いずれか記載の冷凍機作動流体用組成物、に関する。

【0019】

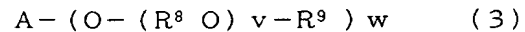
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

1. 基油について

(i) エステル系合成油

本発明に用いられるエステル系合成油としては、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性があり、流動点が0℃以下であり、一般式(1)で表される酸性亜リン酸エステ

凍機作動流体用組成物、



(式中、 R^8 は炭素数2~4の直鎖又は分岐鎖アルキレン基を表す。 R^9 は水素原子、炭素数1~15の炭化水素基、又は炭素数2~15のアシル基を表す。 A は水素原子、炭素数1~15の w 価のアルコール残基、又は炭素数6~15の w 価のフェノール残基を表す。 v は1~50の数、 w は1~6の数を表す。ただし、 v 個の $R^8\text{O}$ 、 w 個の R^9 及び w 個の $O-(R^8\text{O})_v-R^9$ はそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

(6) カーボネート系合成油が、一般式(4)で表される上記(1)~(3)いずれか記載の冷凍機作動流体用組成物、

【0015】

【化7】

ル及び一般式(2)で表されるアミン化合物を溶解するエステルであれば特に限定されるものではない。例えば、以下の群より選ばれる1種以上のエステルが好ましいものとして挙げられる。

(a)炭素数2~10の2~6価の飽和脂肪族多価アルコール(成分-1)と、炭素数2~9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体(成分-2)とから得られるエステル。

(b)炭素数1~10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族1価アルコール(成分-3)と、炭素数2~10の2~6価の多価カルボン酸又はその誘導体(成分-4)とから得られるエステル。

(c)炭素数2~10の2~6価の飽和脂肪族多価アルコール(成分-1)と、炭素数2~9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体(成分-2)および炭素数2~10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体(成分-5)とから得られるエステル。

(d)炭素数2~10の2~6価の飽和脂肪族多価アルコール(成分-1)および炭素数1~10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族1価アルコール(成分-3)と、炭素数2~10の2~6価の多価カルボン酸又はその誘導体(成分-4)とから得られるエステル。

【0020】① 成分-1について

成分-1のアルコールの価数は2~6価であり、好ましくは2~4価である。適切な粘度を有する観点から価数は2以上が好ましく、必要以上の粘度を避ける観点及びハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から、6以下が好ましい。また、その炭素数は2~10であり、好ましくは2~6である。適切な粘度を有する観点から炭素数は2以上が好ましく、必要以上の粘度を避ける観点

及びハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から10以下が好ましい。また、耐熱性の面から不飽和の結合を含まない方が好ましい。

【0021】成分-1のアルコールの具体的としては、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、及びジペンタエリスリトール等のヒンダードアルコール、並びに、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ソルビトール、及びマンニトール等の多価アルコールが挙げられる。これらの中で、耐熱性の面からヒンダードアルコールが特に優れている。

【0022】② 成分-2について

成分-2のカルボン酸の炭素数は2~9であり、好ましくは5~9である。金属に対する腐食性を抑える観点から炭素数は2以上が好ましく、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から9以下が好ましい。ハイドロフルオロカーボンとの相溶性や耐加水分解性の観点からは直鎖飽和脂肪酸よりも分岐鎖飽和脂肪酸の方がより好ましい。反面、潤滑性の観点からは分岐鎖飽和脂肪酸よりは直鎖飽和脂肪酸の方が好ましい。本発明においては、冷凍機作動流体用組成物としての利用の態様に応じて好適なものが選択される。また、耐熱性の面からは、不飽和結合を含まない方がより好ましい。

【0023】成分-2のカルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、バレリン酸、イソバレリン酸、ピバリン酸、2-メチル酪酸、カプロン酸、2-メチルバレリン酸、3-メチルバレリン酸、4-メチルバレリン酸、2, 2-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、tert-ブチル酪酸、エナント酸、2, 2-ジメチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、3-メチルヘキサン酸、4-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5-ジメチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、3-メチルヘプタン酸、4-メチルヘプタン酸、2-プロピルペンタン酸、ペラルゴン酸、2, 2-ジメチルヘプタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、2-メチルオクタン酸、2-エチルヘプタン酸、及び3-メチルオクタン酸等が挙げられる。また、成分-2のカルボン酸誘導体の具体例としては、これらのカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、及び酸無水

物等が挙げられる。これらの中で、工業的な入手性の観点からバレリン酸、イソバレリン酸、2-メチル酪酸、カプロン酸、エナント酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ペラルゴン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸が好ましい。

【0024】③ 成分-3について

成分-3のアルコールの炭素数は1~10であり、好ましくは5~9である。ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から10以下が好ましい。ハイドロフルオロカーボンとの相溶性や耐加水分解性の点からは直鎖飽和アルコールよりも分岐鎖飽和アルコールの方がより好ましい。潤滑性の点からは分岐鎖飽和アルコールよりも直鎖飽和アルコールの方がより好ましい。本発明においては、冷凍機作動流体用組成物としての利用の態様に応じて好適なものが選択される。また、耐熱性の面からは、不飽和結合を含まない方がより好ましい。

【0025】成分-3のアルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、1-メチルプロパノール、2-メチルプロパノール、tert-ブタノール、ペンタノール、2-メチルブタノール、3-メチルブタノール、1-エチルプロパノール、ヘキサノール、2-メチルペンタノール、2-エチルブタノール、2, 3-ジメチルブタノール、ヘプタノール、2-メチルヘキサノール、3-メチルヘキサノール、5-メチルヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、2-メチルヘプタノール、3, 5-ジメチルヘキサノール、ノナノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、デシルアルコール、及び2, 4, 6-トリメチルヘプタノール等が挙げられる。これらの中で、工業的な入手性の観点からヘキサノール、3-メチルヘキサノール、ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、ノナノールが好ましい。

【0026】④ 成分-4について

成分-4のカルボン酸の価数は2~6価であり、好ましくは2~4価、さらに好ましくは2~3価である。適切な粘度を有する観点から価数は2以上が好ましく、必要以上の粘度を避ける観点及びハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から6以下が好ましい。また、その炭素数は2~10であり、好ましくは4~9である。ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から10以下が好ましい。

【0027】成分-4のカルボン酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2, 2-ジメチルコハク酸、2, 3-ジメチルコハク酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、ブチルマロン酸、ジエチルマロン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、2, 4-ジメチルグルタ

ル酸、2, 4-ジメチルグルタル酸、3, 3-ジメチルグルタル酸、2-エチル-2-メチルコハク酸、3-メチルアジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、2, 2-ジメチルアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸や、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、 β -メチルトリカルボン酸等の飽和脂肪族トリカルボン酸、並びに、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸等が挙げられる。また成分-4のカルボン酸誘導体の具体例としては、これらカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、酸無水物等が挙げられる。これらの中で、工業的な入手性の観点からグルタル酸、アジピン酸が好ましい。

【0028】⑤ 成分-5について

成分-5のカルボン酸の炭素数は2~10であり、好ましくは4~6である。ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から10以下が好ましい。また、耐熱性の面からは、不飽和結合を含まない方がより好ましい。

【0029】成分-5のカルボン酸の具体例としては、成分-4で挙げられたカルボン酸の中の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸が挙げられ、成分-5のカルボン酸誘導体の具体例としては、当該ジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、酸無水物等が挙げられる。

【0030】本発明に用いられる前記の(a)~(d)記載のエステル中、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性、熱安定性、潤滑性、電気絶縁性等の要求性能のバランスを考慮すると、特に(a)記載のエステル化合物が好ましい。(a)記載のエステルのうち、特に多価アルコールとして炭素数2~10の2~6価のヒンダードアルコールを用い、モノカルボン酸として炭素数5~9の飽和脂肪族モノカルボン酸を用いたヒンダードエステルが特に好ましい。多価アルコールとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が好ましい。モノカルボン酸としては、バレリン酸、イソバレリン酸、2-メチル酪酸、カブロン酸、エナント酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ペラルゴン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸等が好ましい。

【0031】(a)記載の好ましいエステルの具体例としては、ネオペンチルグリコールの3,5,5-トリメチルヘキサン酸エステル、ネオペンチルグリコールの2-エチルヘキサン酸エステル、トリメチロールプロパンの3,5,5-トリメチルヘキサン酸エステル、トリメチロールプロパンの2-メチルヘキサン酸/2-エチルペンタン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、トリメチロールプロパンの2-エチルヘキサン酸エステル、トリメチロールプロパンの2-メチルヘキサン酸/2-エチルペンタン酸混合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールのバレ

リン酸/イソバレリン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールのエナント酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの2-エチルヘキサン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの2-メチルヘキサン酸/2-エチルペンタン酸/2-エチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールのカプリル酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの2-メチルヘキサン酸/2-エチルペンタン酸/2-エチルヘキサン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸混合脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0032】本発明に用いられるエステルは、上記の各成分から通常行われる公知のエステル化反応やエステル交換反応により得ることができる。即ち、前述の(a)のエステルに関しては、成分-1のアルコールの1種以上と、成分-2のカルボン酸又はその誘導体の1種以上とから、(b)のエステルに関しては、成分-3のアルコールの1種以上と、成分-4のカルボン酸又はその誘導体の1種以上とから、(c)のエステルに関しては、成分-1のアルコールの1種以上と、成分-2のカルボン酸又はその誘導体の1種以上および成分-5のカルボン酸又はその誘導体の1種以上とから、並びに(d)のエステルに関しては、成分-1のアルコールの1種以上および成分-3のアルコールの1種以上と、成分-4のカルボン酸又はその誘導体の1種以上とから、通常行われる公知のエステル化反応やエステル交換反応により得ることができる。

【0033】本発明において用いられる、上記のようにして得られるエステルの酸価は特に限定されないが、金属材料の腐食、耐摩耗性の低下、熱安定性の低下、及び電気絶縁性の低下を抑制する観点から1mg KOH/g以下が好ましく、0.2mg KOH/g以下がより好ましく、0.1mg KOH/g以下がさらに好ましく、0.05mg KOH/g以下が特に好ましい。

【0034】本発明に用いられるエステルの水酸基価は特に限定されないが、0.1~50mg KOH/gが好ましく、0.1~30mg KOH/gがより好ましく、0.1~20mg KOH/gが特に好ましい。耐摩耗性の観点から0.1mg KOH/g以上が好ましく、吸湿性の観点から50mg KOH/g以下が好ましい。

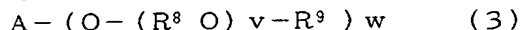
【0035】本発明に用いられるエステルのヨウ素価(I mg/100 g)は特に限定されないが、得られる潤滑油組成物の熱酸化安定性の観点から10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましく、1以下が特に好ましい。

【0036】本発明に用いられるエステルのハイドロフルオロカーボンとの低温での二相分離温度は特に限定されないが、-10℃以下が好ましく、-30℃以下がより好ましく、-50℃以下がさらに好ましい。

【0037】本発明に用いられるエステルは100℃における動粘度は特に限定されないが、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から100mm²/s以下が好ましく、通常1~100mm²/sが好ましく、1~30mm²/sがより好ましい。

【0038】(ii) ポリアルキレングリコール系合成油本発明に用いられるポリアルキレングリコール系合成油としては、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性があり、流動点が0℃以下であり、一般式(1)で表される酸性亜リン酸エステル及び一般式(2)で表されるアミン化合物を溶解するポリアルキレングリコールであれば特に限定されるものではない。例えば、下記の一般式(3)で表されるもの等が挙げられる。

【0039】



(式中、R⁸ は炭素数2~4の直鎖又は分岐鎖アルキレン基を表す。R⁹ は水素原子、炭素数1~15の炭化水素基、又は炭素数2~15のアシル基を表す。Aは水素原子、炭素数1~15のw個のアルコール残基、又は炭素数6~15のw個のフェノール残基を表す。vは1~50の数、wは1~6の数を表す。ただし、v個のR⁸O、w個のR⁹及びw個のO-(R⁸O)v-R⁹はそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

【0040】ここで、R⁸は具体的には、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、イソブチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。

【0041】R⁹はハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から炭素数は15以下が好ましく、なかでも炭素数1~10の炭化水素基又は炭素数2~9のアシル基であることがより好ましい。

【0042】R⁹の炭化水素基としては、例えば次のようなアルキル基、アリール基が挙げられる。

アルキル基：メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、t-ブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、1, 2, 2-トリメチルプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、メチルシクロペンチル基、ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-

-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、2, 4-ジメチルペンチル基、3, 4-ジメチルペンチル基、1, 1-ジメチルペンチル基、1, 4-ジメチルペンチル基、1-プロピルブチル基、1-イソプロピルブチル基、1, 3, 3-トリメチルブチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、2, 3-ジメチル-1-エチルプロピル基、1, 2-ジメチル-1-エチルプロピル基、1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、シクロヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシル基、オクチル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、1, 1-ジイソプロピルエチル基、1-エチル-1, 2, 2-トリメチルプロピル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、3, 5-ジメチルヘキシル基、2-プロピルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基、1-エチル-2-メチルペンチル基、2, 2-ジメチルヘキシル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、シクロヘプチルメチル基、ジメチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシルメチル基、シクロオクチル基、1-シクロヘキシルエチル基、2-シクロヘキシルエチル基、エチルシクロヘキシル基、ノニル基、1-メチルオクチル基、5-メチルオクチル基、1-(2'-メチルプロピル)-3-メチルブチル基、1, 1-ジエチル-2, 2-ジメチルプロピル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、3-シクロヘキシルプロピル基、1, 1-ジメチルヘプチル基、デシル基、1-メチルノニル基、1-プロピルヘプチル基、3, 7-ジメチルオクチル基、2, 4, 6-トリメチルヘプチル基、4-シクロヘキシルブチル基、ブチルシクロヘキシル基、3, 3, 5, 5-テトラメチルシクロヘキシル基、ウンデシル基、1-メチルデシル基、2-メチルデシル基、2-エチルノニル基、ドデシル基、1-メチルウンデシル基、2-メチルウンデシル基、2-エチルデシル基、1-(2'-メチルプロピル)-3, 5-ジメチルヘキシル基、トリデシル基、2, 4, 6, 8-テトラメチルノニル基、2-メチルドデシル基、2-エチルウンデシル基、1-(3'-メチルブチル)-6-メチルヘプチル基、1-(1'-メチルブチル)-4-メチルヘプチル基、テトラデシル基、1-メチルトリデシル基、2-メチルトリデシル基、2-エチルドデシル基、2-(3'-メチルブチル)-7-メチルオクチル基、2-(1'-メチルブチル)-5-メチルオクチル基、ペンタデシル基、1-ヘキシルノニル基、2-メチルテトラデシル基、2-エチルトリデシル基。

【0043】アリール基：4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-t-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-t-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェ

ニル基、4-ノニルフェニル基等。

【0044】また、 R^9 のアシル基としては、例えば次のようなものが挙げられる。酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、バレリン酸、イソバレリン酸、ビバリン酸、2-メチル酪酸、カプロン酸、2-メチルバレリン酸、3-メチルバレリン酸、4-メチルバレリン酸、2, 2-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、tert-ブチル酢酸、エナン酸、2, 2-ジメチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、3-メチルヘキサン酸、4-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5-ジメチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、3-メチルヘプタン酸、2-ブチルペンタン酸、ペラルゴン酸、2, 2-ジメチルヘプタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、2-メチルオクタン酸、2-エチルヘプタン酸、3-メチルオクタン酸、デカン酸、ウンデカン酸、2-ブチルオクタン酸、イソトリデカン酸、ミリスチン酸、イソミリスチン酸等のカルボン酸のアシル基。

【0045】Aの炭素数は、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から15以下が好ましい。Aのアルコール残基又はフェノール残基としては、例えば次のようなものが挙げられる。

アルコール残基：メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、1-メチルプロパノール、2-メチルプロパノール、tert-ブタノール、ペンタノール、2-メチルブタノール、3-メチルブタノール、1-エチルプロパノール、ヘキサノール、2-メチルペンタノール、2-エチルブタノール、2, 3-ジメチルブタノール、ヘプタノール、2-メチルヘキサノール、3-メチルヘキサノール、5-メチルヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、2-メチルヘプタノール、3, 5-ジメチルヘキサノール、ノナノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、デシルアルコール、2, 4, 6-トリメチルヘプタノール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、2, 4, 6, 8-テトラメチルノナノール、テトラデシルアルコールペンタシル、2-ペンチルノナノール、ペンタデシルアルコール等の1価アルコールのアルコール残基。

【0046】ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールノナン、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトール等のヒンダードアルコールのアルコール残基。エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-エチル-1,

3-ヘキサンジオール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ソルビトール及びマンニトール等の多価アルコールのアルコール残基。

【0047】フェノール残基：4-メチルフェノール、4-エチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4-ノニルフェノール、ビスフェノールA等のフェノールのフェノール残基。

【0048】また、 v は粘度及び吸湿性の観点から50以下の数が好ましく、なかでも1~30の数であることがより好ましい。 w は粘度の観点から6以下の数が好ましく、なかでも1~3の数であることがより好ましい。

【0049】これらのポリアルキレングリコールは、例えば以下のようにして製造することができる。水あるいはアルコールと、アルキレンオキシドをNaOHやKOHのアルカリ触媒下で反応させて、モノアルキルエーテル型ポリアルキレングリコールやグリコール型ポリアルキレングリコールを得ることができる。さらに末端の水酸基をアルカリ金属を触媒にしてハロゲン化アルキルによりアルキル化して、またカルボン酸やあるいはそのメチルエステル、エチルエステル、酸無水物と反応させることによりアシル化して、ジアルキルエーテル型ポリアルキレングリコールやエステルエーテル型ポリアルキレングリコールを得ることができる。

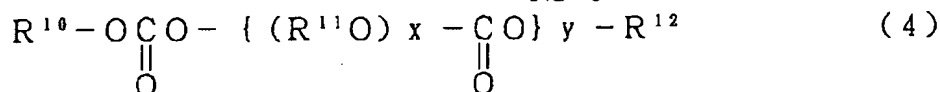
【0050】本発明において用いられる、上記のようにして得られるポリアルキレングリコールの酸価は、金属材料の腐食、耐摩耗性の低下、熱安定性の低下、及び電気絶縁性の低下を抑制する観点から、1mg KOH/g以下が好ましく、0.2mg KOH/g以下がより好ましく、0.1mg KOH/g以下が更に好ましく、0.05mg KOH/g以下が特に好ましい。

【0051】本発明に用いられるポリアルキレングリコールのハイドロフルオロカーボンとの低温での二相分離温度は、-10℃以下が好ましく、-30℃以下がより好ましく、-50℃以下が特に好ましい。また、高温での二相分離温度は60℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましく、100℃以上がさらに好ましい。

【0052】本発明に用いられるポリアルキレングリコールの100℃における動粘度は、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から100mm²/s以下が好ましく、通常1~100mm²/sが好ましく、1~30mm²/sがより好ましい。

【0053】(iii) カーボネート系合成油
本発明に用いられるカーボネート系合成油としては、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性があり、流動点が0℃以下であり、一般式(1)で表される酸性亜リン酸エステル及び一般式(2)で表されるアミンを溶解するカーボネートであれば特に限定されるものではない。例え

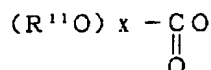
ば、下記的一般式(4)で表されるもの等が挙げられる。



【0055】(式中、 R^{10} 及び R^{12} は同一であっても又は異なってもよく、炭素数1~18のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、又は $-(R^{14}\text{O})_z-R^{13}$ で示される基を表す〔ただし、 R^{13} は炭素数1~18のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアラルキル基、 R^{14} は炭素数2~18のアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基又はアラルキレン基、 z は1~100の整数を表す。 z 個の $R^{14}\text{O}$ は同じであっても異なっても良い。〕。 R^{11} は炭素数2~18のアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基又はアラルキレン基、 x は1~100の整数、 y は0~100の整数を表す。 x 個の $R^{11}\text{O}$ は同じであっても異なっても良く、また、 y 個の

【0056】

【化10】



【0057】は同じであっても異なっても良い。)】

【0058】 R^{13} は炭素数1~18のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアラルキル基である。炭素数については1~10がより好ましい。ここで、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から炭素数は18以下が好ましい。具体的には、例えば次のようなものが挙げられる。

【0059】アルキル基： R^9 で挙げたアルキル基以外に次のものが挙げられる。ヘキサデシル基、1-メチルペンタデシル基、1-(1', 3', 3'-トリメチルブチル)-4, 6, 6-トリメチルヘプチル基、1-(3'-メチルヘキシル)-6-メチルノニル基、オクタデシル基、2-ヘプチルウンデシル基、2-(1', 3', 3'-トリメチルブチル)-5, 7', 7'-トリメチルオクチル基、2-(3'-メチルヘキシル)-7-メチルデシル基等。

【0060】アリール基及びアルキルアリール基：フェニル基、2-又は3-又は4-メチルフェニル基、2-又は3-又は4-エチルフェニル基、2, 3-又は2, 4-又は2, 5-又は2, 6-又は3, 4-又は3, 5-ジメチルフェニル基、2-又は3-又は4-イソプロピルフェニル基、2-又は3-又は4-プロピルフェニル基、2, 3, 5-又は2, 3, 6-又は3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2-又は3-又は4-*t*-ブチルフェニル基、2-又は3-又は4-*sec*-ブチルフェニル基、4-又は5-イソプロピル-3-メチルフェニル基、4-*t*-アミルフェニル基、3-又は4-又は

【0054】

【化9】

5-メチル-2-*t*-ブチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、ナフチル基、2-メチルナフチル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、2, 4-又は2, 6-又は3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル基、ジ-*sec*-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル基、2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェニル基等。

【0061】アラルキル基：ベンジル基、2-又は3-又は4-メチルベンジル基、フェネチル基、*sec*-フェネチル基、2, 4-又は2, 5-又は3, 4-又は3, 5-ジメチルベンジル基、4-エチルベンジル基、2-又は3-又は4-メチルフェネチル基、 α -又は β -メチルフェネチル基、 α , α -ジメチルベンジル基、1-又は3-フェニルプロピル基、 α -又は β -エチルフェネチル基、4-イソプロピルベンジル基、 α -イソプロピルベンジル基、 α , α -ジメチルフェネチル基、1-又は3-又は4-フェニルブチル基、 α -エチル、 α -メチルベンジル基、4-ブチルベンジル基、4-*t*-ブチルベンジル基、1, 1-ジメチル-3-フェニルプロピル基、1-又は3-フェニル-2, 2-ジメチルプロピル基、 α -プロピルフェネチル基、5-フェニルペンチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、6-フェニルヘキシル基等。

【0062】 R^{10} 及び R^{12} は炭素数1~18のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、又は $-(R^{14}\text{O})_z-R^{13}$ で示される基である。ここで、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から炭素数は18以下が好ましい。なお、炭素数1~18のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基の具体的な例は、 R^{13} に挙げたものと同じものが挙げられる。

【0063】 R^{12} 及び R^{14} は炭素数2~18のアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基又はアラルキレン基である。炭素数はハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から、18以下が好ましく、より好ましくは2~10である。具体的には、例えば次のようなものが挙げられる。

【0064】アルキレン基としては、以下に示す2価アルコールのアルコール残基等が挙げられる。エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタ

ンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、3, 3-ジメチル-1, 2-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 3-ジメチル-2, 3-ブタンジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-イソプロピル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 7-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 2-デカンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 2-ドデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-テトラデカンジオール、1, 14-テトラデカンジオール、1, 2-ヘキサデカンジオール、1, 16-ヘキサデカンジオール、1, 2-オクタデカンジオール、1, 18-オクタデカンジオール等。

【0065】アリーレン基、アルキルアリーレン基及びアラルキレン基としては、以下に示す2価のフェノール又はアルコールの残基等が挙げられる。カテコール、レゾルシン、2-又は3-又は4-ヒドロキシベンジルアルコール、3-又は4-メチルカテコール、2-メチルレゾルシノール、1, 2-又は1, 3-又は1, 4-ベンゼンジメタノール、4-エチルレゾルシノール、2-又は3-又は4-ヒドロキシフェネチルアルコール、1-フェニル-1, 2-エタンジオール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-1-プロパノール、2-フェニル-1, 2-プロパンジオール、4-tert-ブチルカテコール、4-ヘキシルレゾルシノール、3, 5-ジイソプロピルカテコール、 α , α , α' , α' -テトラメチル-1, 4-ベンゼンジメタノール、3, 5-ジ-tert-ブチルカテコール、4-ドデシルレゾルシノール等。

【0066】zは1~100の整数を示し、好ましくは1~50の整数であり、さらに好ましくは1~30の整数である。粘度及び吸湿性の観点から、zは100以下が好ましい。xは1~100の整数を示し、好ましくは1~50の整数であり、さらに好ましくは1~30の整数である。粘度及び吸湿性の観点から、xは100以下が好ましい。yは0~100の整数を表し、好ましくは1~50の整数であり、さらに好ましくは1~30の整数である。粘度及び吸湿性の観点から、yは100以下が好ましい。

【0067】これらのカーボネートは一般に1価及び／

又は2価のアルコールやフェノールの1種以上とジメチルカーボネートやジエチルカーボネートのような炭酸エステルとのエステル交換反応によって得られる。

【0068】本発明において用いられる、上記のようにして得られるカーボネートの酸価は金属材料の腐食、耐摩耗性の低下、熱安定性の低下、及び電気絶縁性の低下を抑制する観点から1mg KOH/g以下が好ましく、0.2mg KOH/g以下がより好ましく、0.1mg KOH/g以下がさらに好ましく、0.05mg KOH/g以下が特に好ましい。

【0069】本発明に用いられるカーボネートのハイドロフルオロカーボンとの低温での二相分離温度は、0℃以下が好ましく、-10℃以下がより好ましく、-30℃以下が特に好ましい。

【0070】本発明に用いられるカーボネートの100℃における動粘度は特に限定されないが、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から100mm²/s以下が好ましく、通常1~100mm²/sが好ましく、1~30mm²/sがより好ましい。

【0071】(iv) 混合油

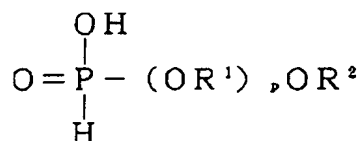
本発明に用いられるエステル系、ポリアルキレングリコール系及びカーボネート系合成油の混合油においても、ハイドロフルオロカーボンとの低温での二相分離温度が低いことが望ましく、-10℃以下が好ましく、より好ましくは-30℃以下、特に好ましくは-50℃以下である。

【0072】また、高温での二相分離温度が高いことが望ましく、60℃以上が好ましく、より好ましくは80℃以上、特に好ましくは100℃以上である。また、エステル系、ポリアルキレングリコール系及びカーボネート系合成油の混合比率は、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性を損なわない範囲であれば特に限定されるものではない。また、混合油においても、100℃における動粘度はハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から100mm²/s以下が好ましく、通常1~100mm²/sが好ましく、1~30mm²/sがより好ましい。

【0073】なお、本発明に用いられるエステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油に、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性を損なわない範囲で、鉱物油やポリ α -オレフィン、アルキルベンゼン、前記以外のエステルやポリアルキレングリコール、カーボネート、パーフルオロポリエーテル、リン酸エステル等の合成油をさらに混合しても良い。具体的な例は「新版 潤滑の物理化学」(幸書房)や「潤滑油の基礎と応用」(コロナ社)等に述べられている。

【0074】2. 酸性亜リン酸エステルについて
本発明に用いられる酸性亜リン酸エステルとしては、一般式(1)で表されるものである。

【0075】



【化11】

(1)

【0076】(式中、 R^1 は炭素数2~4の直鎖又は分岐鎖アルキレン基を表し、 p は0~30を表し、 R^2 は水素原子、炭素数1~18を有する直鎖アルキル基、炭素数3~18を有する分岐鎖アルキル基、炭素数2~18を有する直鎖アルケニル基、炭素数3~18を有する分岐鎖アルケニル基、炭素数6~18を有するアリール基、炭素数7~18を有するアラルキル基、炭素数1~18を有するハロゲン化アルキル基、又は炭素数6~18を有するハロゲン化アリール基を表す。但し、 p が0の時、 R^2 は水素原子ではない。)

【0077】(i) R^2 について

R^2 で示される基のうち、直鎖又は分岐鎖アルキル基、直鎖又は分岐鎖アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基及びハロゲン化アリール基の炭素数は、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から18以下である。

【0078】炭素数1~18を有する直鎖アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

【0079】炭素数3~18を有する分岐鎖アルキル基としては、イソプロピル基、シクロプロピル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、 t -ブチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、1, 2, 2-トリメチルプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、メチルシクロペンチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、2, 4-ジメチルペンチル基、3, 4-ジメチルペンチル基、1, 1-ジメチルペンチル基、1, 4-ジメチルペンチル基、1-プロピル

ルブチル基、1-イソプロピルブチル基、1, 3, 3-トリメチルブチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、2, 3-ジメチル-1-エチルプロピル基、1, 2-ジメチル-1-エチルプロピル基、1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、シクロヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、1, 1-ジイソプロピルエチル基、1-エチル-1, 2, 2-トリメチルプロピル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、3, 5-ジメチルヘキシル基、2-プロピルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基、1-エチル-2-メチルペンチル基、2, 2-ジメチルヘキシル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、シクロヘプチルメチル基、ジメチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシルメチル基、シクロオクチル基、1-シクロヘキシルエチル基、2-シクロヘキシルエチル基、エチルシクロヘキシル基、1-メチルオクチル基、5-メチルオクチル基、1-(2'-メチルプロピル)-3-メチルブチル基、1, 1-ジエチル-2, 2-ジメチルプロピル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、3-シクロヘキシルプロピル基、1, 1-ジメチルヘプチル基、1-メチルノニル基、1-プロピルヘプチル基、3, 7-ジメチルオクチル基、2, 4, 6-トリメチルヘプチル基、4-シクロヘキシルブチル基、ブチルシクロヘキシル基、3, 3, 5, 5-テトラメチルシクロヘキシル基、1-メチルデシル基、2-メチルデシル基、2-エチルノニル基、1-メチルウンデシル基、2-メチルウンデシル基、2-エチルデシル基、1-(2'-メチルプロピル)-3, 5-ジメチルヘキシル基、2, 4, 6, 8-テトラメチルノニル基、2-メチルドデシル基、2-エチルウンデシル基、1-(3'-メチルブチル)-6-メチルヘプチル基、1-(1'-メチルブチル)-4-メチルヘプチル基、テトラデシル基、1-メチルトリデシル基、2-メチルトリデシル基、2-エチルドデシル基、2-(3'-メチルブチル)-7-メチルオクチル基、2-(1'-メチルブチル)-5-メチルオクチル基、1-ヘキシルノニル基、2-メチルトetraデシル基、2-エチルトリデシル基、1-メチルペンタデシル基、1-(1', 3', 3'-トリメチルブチル)-4, 6, 6-トリメチルヘプチル基、1-(3'-メチルヘキシル)-6-メチルノニル基、2-ヘプチルウンデシル基、2-(1', 3', 3'-トリメチルブチル)-5, 7', 7'-トリメチル

ルオクチル基、2-(3'-メチルヘキシル)-7-メチルデシル基等が挙げられる。

【0080】炭素数2~18を有する直鎖アルケニル基としては、プロペニル基、2-デセニル基、9-デセニル基、9-ウンデセニル基、10-ウンデセニル基、2-ドデセニル基、3-ドデセニル基、2-トリデセニル基、4-テトラデセニル基、9-テトラデセニル基、9-ペンタデセニル基、9-ヘキサデセニル基、9-ヘプタデセニル基、9-オクタデセニル基等が挙げられる。

【0081】炭素数3~18を有する分岐鎖アルケニル基としては、イソプロベニル基、3-メチル-2-ノネニル基、2, 4-ジメチル-2-デセニル基、2-メチル-9-ヘプタデセニル基等が挙げられる。

【0082】炭素数6~18を有するアリール基としては、フェニル基、2-又は3-又は4-メチルフェニル基、2-又は3-又は4-エチルフェニル基、2, 3-又は2, 4-又は2, 5-又は2, 6-又は3, 4-又は3, 5-ジメチルフェニル基、2-又は3-又は4-イソプロピルフェニル基、2-又は3-又は4-プロピルフェニル基、2, 3, 5-又は2, 3, 6-又は3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2-又は3-又は4-tert-ブチルフェニル基、2-又は3-又は4-sec-ブチルフェニル基、4-又は5-イソプロピル-3-メチルフェニル基、4-tert-アミルフェニル基、3-又は4-又は5-メチル-2-tert-ブチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、ナフチル基、2-メチルナフチル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基、4-tert-オクチルフェニル基、2, 4-又は2, 6-又は3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル基、ジ-sec-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル基、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェニル基、4-ノニルフェニル基等が挙げられる。

【0083】炭素数7~18を有するアラルキル基としては、ベンジル基、2-又は3-又は4-メチルベンジル基、フェネチル基、sec-フェネチル基、2, 4-又は2, 5-又は3, 4-又は3, 5-ジメチルベンジル基、4-エチルベンジル基、2-又は3-又は4-メチルフェネチル基、 α -又は β -メチルフェネチル基、 α -, α -ジメチルベンジル基、1-又は3-フェニル

プロピル基、 α -又は β -エチルフェネチル基、4-イソプロピルベンジル基、 α -イソプロピルベンジル基、 α -, α -ジメチルフェネチル基、1-又は3-又は4-フェニルブチル基、 α -エチル、 α -メチルベンジル基、4-ブチルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、1, 1-ジメチル-3-フェニルプロピル基、1-又は3-フェニル-2, 2-ジメチルプロピル基、 α -プロピルフェネチル基、5-フェニルペンチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、6-フェニルヘキシル基等が挙げられる。

【0084】炭素数1~18を有するハロゲン化アルキル基のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素原子などが挙げられるが、塩素が好ましい。ハロゲン化アルキル基の具体例としては、 β -クロロエチル基、2, 3-ジクロロプロピル基等が挙げられる。

【0085】炭素数6~18を有するハロゲン化アリール基のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素原子などが挙げられるが、塩素が好ましい。ハロゲン化アリール基の具体例としては、2-, 3-又は4-モノクロロフェニル基、ジクロロフェニル基、モノクロロ-4-メチルフェニル基、ジクロロ-4-メチルフェニル基等が挙げられる。

【0086】(ii) R^1 について

R^1 は、炭素数2~4の直鎖又は分岐鎖アルキレン基を示すが、炭素数2~4の直鎖又は分岐鎖アルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、イソブチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。

【0087】 p は0~30の数を示し、好ましくは0~20であり、さらに好ましくは0~10である。ここで、 p が大きいとリン濃度が低下し、添加効果が低下することから p は30以下の数が好ましい。

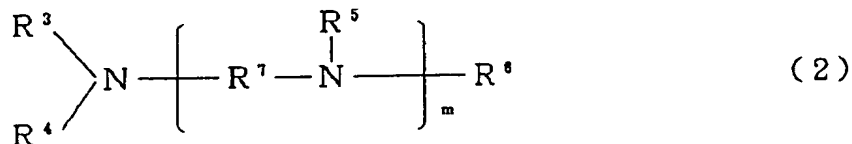
【0088】本発明に用いられる酸性亜リン酸エステルとしては、市販のものをを用いることができる。

【0089】3. アミン化合物について

本発明に用いられるアミン化合物としては、下記の一般式(2)で表されるものである。

【0090】

【化12】



【0091】(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一であっても又は異なってもよく、水素原子、炭素数1~18を有する直鎖アルキル基、炭素数3~18を有する分岐鎖アルキル基、炭素数2~18を有する直鎖アルケニル基、炭素数3~18を有する分岐鎖アルケニル基、炭素数6~18を有するアリール基又は炭素数7~

18を有するアラルキル基を表し、 R^7 は、炭素数2~4の直鎖又は分岐鎖アルキレン基を表す。なお、 m 個の R^5 は同一であっても異なってもよい。 m は0~4を表し、 m が0の時、 R^3 、 R^4 及び R^6 のうち、少なくとも一つは水素原子以外の基であり、 m が1~4の時、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち、少なくとも一つ

は水素原子以外の基である。)

【0092】 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で示される直鎖もしくは分岐鎖アルキル基、直鎖もしくは分岐鎖アルケニル基、又はアリール基の炭素数はハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から18以下である。 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 における炭素数1~18を有する直鎖アルキル基、炭素数3~18を有する分岐鎖アルキル基、炭素数2~18を有する直鎖アルケニル基、炭素数3~18を有する分岐鎖アルケニル基、炭素数6~18を有するアリール基及び炭素数7~18を有するアラルキル基、並びに R^7 における炭素数2~4の直鎖又は分岐鎖アルキレン基の具体例としては、一般式(1)の説明において例示したものと同様の基が挙げられる。

【0093】また、 m は0~4であるが、得られる潤滑油組成物の体積抵抗率の観点から0~1がより好ましい。

【0094】なお、本発明においては、上記アミン化合物は単独で用いてもよく、2種以上のアミン化合物を用いてもよい。

【0095】4. 潤滑油組成物および冷凍機作動流体用組成物

(1) 本発明における潤滑油組成物

本発明における潤滑油組成物は、前記のような酸性亜リン酸エステル及びアミン化合物をエステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油を主成分とする基油に配合して得られるものである。ここで、酸性亜リン酸エステル及びアミン化合物は、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油を主成分とする基油に対して、それぞれ別々に配合する方法と、酸性亜リン酸エステルとアミン化合物を予め中和した後に基油に配合する方法とがあり、いずれの方法でもよい。

【0096】酸性亜リン酸エステルとアミン化合物を中和する場合、酸性亜リン酸エステルの酸価(mg KOH/g)およびアミン化合物の塩基価(mg KOH/g)をそれぞれ考慮して、各成分の配合重量を調節することにより、絶対量としての酸価(mg KOH/配合重量)に対する、絶対量としてのアミン化合物の塩基価(mg KOH/配合重量)の比率(即ち、理論的にはグラム当量の比)を、1.0~5.0とするのが好ましい。この比率のさらに好ましい範囲は1.0~3.0であり、特に好ましい範囲は1.0~1.5である。即ち、過剰の酸性亜リン酸エステルによる腐食摩耗やエステル系合成油等の加水分解を抑える観点から、この比率は1.0以上が好ましく、過剰のアミン化合物による腐食摩耗や着色を抑える観点から、5.0以下が好ましい。

【0097】また、酸性亜リン酸エステルとアミン化合物を別々に配合する場合の配合比率も同様の理由により、酸性亜リン酸エステルに対するアミン化合物の絶対

量としての塩基価/酸価の比率は1.0~5.0であるのが好ましく、さらに好ましくは1.0~3.0であり、特に好ましくは1.0~1.5である。

【0098】酸性亜リン酸エステル及びアミン化合物の基油への配合量は、少なくとも本発明の冷凍機作動流体用組成物が金属表面に接触している間に摩耗を抑制するのに十分な量であれば特に限定されるものではないが、好ましくは基油100重量部に対して、酸性亜リン酸エステル及びアミン化合物の配合量の合計が、0.05~5.0重量部である。この配合量の合計は、より好ましくは0.1~3.0重量部であり、特に好ましくは0.1~2.0重量部である。所望の摩耗抑制効果を得る観点から、当該配合量の合計は0.05重量部以上が好ましく、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性及び冷凍機油の要求特性である体積抵抗率の観点から5.0重量部以下が好ましい。また、5.0重量部を超える量を配合しても摩耗抑制効果は頭打ちとなり経済的に不利となる。

【0099】本発明における潤滑油組成物には、次のような添加剤を適宜添加してもよい。

(i) 本発明における潤滑油組成物には水を除去する添加剤を加えてもよい。水が共存すると基油であるエステルやカーボネートを加水分解させ、カルボン酸が生じてキャピラリーチューブ等を詰まらせる可能性があり、又、非凝縮性の CO_2 が生じて冷凍能力を低下させる可能性がある。又、絶縁材であるPETフィルム等は加水分解し、PETオリゴマーを生じ、キャピラリーチューブ等を詰まらせる可能性があるからである。水を除去する添加剤としてはエポキシ基を有する化合物や、オルトエステル、アセタール(ケタール)、カルボジイミド等の添加剤が挙げられる。

【0100】① エポキシ基を有する化合物としては、炭素数4~60、好ましくは炭素数5~25のものである。具体的にはフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類や、フタル酸グリシジルエステル、シクロヘキサジカルボン酸グリシジルエステル、アジピン酸グリシジルエステル、2-エチルヘキサン酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル類や、エポキシ化ステアリン酸メチル、エポキシ化ステアリン酸ブチル等のエポキシ化脂肪酸モノエステル類や、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ化植物油や、エポキシシクロオクタン、エポキシシクロヘプタン、エポキシシクロヘキシル基を有する化合物、エポキシシクロペンチル基を有する化合物等の脂環式エポキシ

化合物が挙げられる。上記のエポキシ基を有する化合物等の中で、特にエポキシシクロヘキシル基を有する化合物、エポキシシクロペンチル基を有する化合物が特に優れている。

【0101】本発明に用いられるエポキシシクロヘキシル基を有する化合物、エポキシシクロペンチル基を有する化合物は、炭素数5~40、好ましくは炭素数5~25のものである。具体的には特開平5-209171、カラム11、34行から46行に記載されている。特に限定されるものではないが、好ましくは1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロペンタン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプト-3-イル) -スピロ(1, 3-ジオキサネ-5, 3'[7]オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン) である。

【0102】本発明においては、これらのエポキシ基を有する化合物の単独又は2種以上を併用してもよい。その添加量はエステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油100重量部に対して、通常0.05~2.0重量部、好ましくは0.1~1.5重量部、さらに好ましくは0.1~1.0重量部である。

【0103】② 本発明に用いられるオルトエステルは、炭素数4~70のものであり、さらに好ましくは炭素数4~50のものである。具体的には特開平6-17073、カラム10、27行から41行に記載されている。オルトエステルの添加量は、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油100重量部に対して、通常0.01~100重量部、好ましくは0.05~30重量部である。

【0104】③ 本発明に用いられるアセタール又はケタールは、炭素数4~70のものであり、さらに好ましくは炭素数4~50のものである。具体的には特開平6-17073、カラム11、21行目に記載されている。アセタール又はケタールの添加量は、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油100重量部に対して、通常0.01~100重量部、好ましくは0.05~30重量部である。

【0105】④ 本発明に用いられるカルボジイミドは、下記的一般式(6)で表されるものが挙げられる。

$$R^{15}-N=C=N-R^{16} \quad (6)$$

(式中、 R^{15} 及び R^{16} は炭素数1~18の炭化水素基を表す。 R^{15} 及び R^{16} は同一でも異なっても良い。) R^{15} 及び R^{16} の炭素数は1~12がより好ましい。ま

た、 R^{15} 及び R^{16} の具体例としては、 R^{13} に挙げたものと同じものが挙げられる。

【0106】当該カルボジイミドの具体的な例としては、1, 3-ジイソプロピルカルボジイミド、1, 3-ジ-*tert*-ブチルカルボジイミド、1, 3-ジシクロヘキシルカルボジイミド、1, 3-ジ-*p*-トリルカルボジイミド、1, 3-ビス-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)カルボジイミド等である。好ましくは、1, 3-ジイソプロピルカルボジイミド、1, 3-ジ-*p*-トリルカルボジイミド、1, 3-ビス-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)カルボジイミドである。カルボジイミド添加量は、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部である。

【0107】(ii) また、本発明における潤滑油組成物にはカルボン酸等による金属の腐食を防ぐ目的で、添加剤として金属表面を保護するためのベンゾトリアゾール及び/又はベンゾトリアゾール誘導体を添加したり、熱安定性を向上させるためのラジカルトラップ能を有するフェノール系化合物やキレート能を有する金属不活性剤を添加してもよい。

【0108】本発明に用いられるベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体は炭素数6~50のものであり、好ましくは6~30のものである。具体的には、特開平5-209171、カラム13、9行目から29行目に記載されている。特に限定されるものではないが、好ましくはベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。また、本発明に用いられるベンゾトリアゾール及び/又はベンゾトリアゾール誘導体の添加量は、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油100重量部に対して、通常0.001~0.1重量部、好ましくは0.003~0.03重量部である。

【0109】本発明に用いられるラジカルトラップ能を有するフェノール系化合物は、炭素数が6~100のものであり、好ましくは10~80のものである。具体的には、特開平6-17073、カラム12、32行目からカラム13、18行目に記載されている。特に限定されるものではないが、好ましくは、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、2,4-ジメチル-6-*tert*-ブチルフェノール、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-

4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-メチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,6-ジ-メチル-4-エチルフェノール、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、ビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチル-3-メチルベンジル)-4-メチル-6-メチルフェニル]テレフタレート、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-メチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサジオール-ビス[3-(3,5-ジ-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等が挙げられる。当該フェノール系化合物の添加量は、エステル系、ポリアルキレングリコール系又はカーボネート系合成油あるいはその混合油100重量部に対して、通常0.05~2.0重量部であり、好ましくは0.05~0.5重量部である。

【0110】本発明に用いられる金属不活性剤はキレート能を持つものが好ましく、炭素数が5~50のものであり、好ましくは5~20である。具体的には、特開平5-209171、カラム13、38行目からカラム14、8行目に記載されている。特に限定されるものではないが、好ましくはN,N'-ジサリチリデン-1,2-ジアミノエタン、N,N'-ジサリチリデン-1,2-ジアミノプロパン、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、アリザリン、キニザリン等が挙げられる。本発明に用いられる金属不活性剤の添加量は、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油100重量部に対して、通常0.001~2.0重量部、好ましくは0.003~0.5重量部である。

【0111】(iii)その他にも、本発明における潤滑油組成物には必要に応じて通常使用される種々の追加的添加剤が使用できる。これらには、酸化防止剤、極圧剤、油性向上剤、消泡剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、防錆剤、抗乳化剤等の潤滑油添加剤を添加することができる。例えば、酸化防止剤としては先に挙げたフェノール系酸化防止剤の他に、p,p'-ジオクチルフェニルアミン、モノオクチルジフェニルアミン、フェノチアジン、3,7-ジオクチルフェノチアジン、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、アルキルフェニル-1-ナフチルアミン、アルキルフェニル-2-ナフチルアミン等のアミン系抗酸化剤や、アルキルジサルファイド、チオジプロピオン酸エステル、ベンゾチアゾール等の硫黄系酸化防止剤や、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジチオリン酸亜鉛等が挙げられる。その添加量は、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油100重量部に対して、0.05~2.0重量部である。

【0112】極圧剤、油性向上剤として使用可能なものは、例えばジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジチオリン酸亜鉛などの亜鉛化合物や、チオジプロピオン酸エステル、ジアルキルサルファイド、ジベンジルサルファイド、ジアルキルポリサルファイド、アルキルメルカプタン、ジベンゾチオフェン、2,2'-ジチオビス(ベンゾチアゾール)等の硫黄化合物、塩素化パラフィン等の塩素化合物、モリブデンジチオカーバメイト、モリブデンジチオフォスフェート、二硫化モリブデン等のモリブデン化合物、パーフルオロアルキルポリエーテルや、三フッ化塩化エチレン重合体、フッ化黒鉛などのフッ素化合物、脂肪酸変性シリコンなどのケイ素化合物、グラファイト等である。その添加量は、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油100重量部に対して、0.05~1.0重量部である。

【0113】消泡剤として使用されるものは、ジメチルポリシロキサン等のシリコン油やジエチルシリケート等のオルガノシリケート類等である。その添加量は、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油100重量部に対して、0.0005~1重量部である。

【0114】清浄分散剤として使用されるものは、スルフォネート、フェネート、サリシレート、フォスフォネート、ポリブテニルコハク酸イミド、ポリブテニルコハク酸エステル等である。その添加量は、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油100重量部に対して、0.05~1.0重量部である。

【0115】防錆剤、抗乳化剤としては、通常潤滑油添加剤として使用される公知のものが挙げられる。その添加量は、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油100重量部に対して、0.01~5重量部である。

【0116】また、有機錫化合物、ホウ素化合物等のフロン冷媒を安定させる添加剤を加えても良い。その添加量は、エステル系、ポリアルキレングリコール系若しくはカーボネート系合成油又はこれらの混合油100重量部に対して、0.001~1.0重量部である。

【0117】(2)本発明の冷凍機作動流体用組成物
本発明の冷凍機作動流体用組成物中の、ハイドロフルオロカーボンと潤滑油組成物との混合比は特に限定されるものではないが、ハイドロフルオロカーボン/潤滑油組成物=50/1~1/20(重量比)が好ましく、より好ましくは10/1~1/5(重量比)である。十分な冷凍能力を得る観点から、ハイドロフルオロカーボン/潤滑油組成物の比が1/20よりハイドロフルカーボンの比率が高いのが好ましく、冷凍機作動流体用組成物の粘度を好適にする観点から50/1より潤滑油組成物の比率が高いのが好ましい。

【0118】ここで用いられるハイドロフルオロカーボンは、通常冷凍機油に用いられるものであれば特に限定されないが、好ましくは、ジフルオロメタン(HFC32)、1,1-ジフルオロエタン(HFC152a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC143a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC134)、ペンタフルオロエタン(HFC125)等であり、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、ジフルオロメタン、ペンタフルオロエタン、1,1,1-トリフルオロエタンが特に好ましい。これらのハイドロフルオロカーボンは単独で用いても良く、2種類以上のハイドロフルオロカーボンを混合して用いても良い。

【0119】

【実施例】以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。なお、表1に以下の実施例で用いる酸性亜リン酸エステルの酸価とアミン化合物の塩基価、および調製時の混合量と塩基価/酸価の比率を示す。さらに表1のように調製した酸性亜リン酸エステルとアミン化合物の混合物を、表2及び表4に示すように配合して潤滑油組成物を得た。ここで用いた基油A～Iは下記に示すものである。

【0120】基油A：ペンタエリスリトール(1.0 ϕ)と2-エチルヘキサン酸(1.93 ϕ)及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸(2.07 ϕ)のエステル
40℃における粘度(以下Vis 40と略記する)70.2 mm²/s

100℃における粘度(以下Vis 100と略記する)8.63 mm²/s

酸価0.01 mgKOH/g

水酸基価2.4 mgKOH/g

【0121】基油B：ペンタエリスリトール(1.0 ϕ)と2-メチルヘキサン酸(1.88 ϕ)、2-エチルペンタン酸(0.46 ϕ)及び2-エチルヘキサン酸(1.66 ϕ)のエステル
Vis 40:30.9 mm²/s

Vis 100:5.21 mm²/s

酸価0.01 mgKOH/g

水酸基価1.1 mgKOH/g

【0122】基油C：トリメチロールプロパン(1.0 ϕ)と3,5,5-トリメチルヘキサン酸(3.0 ϕ)のエステル
Vis 40:51.9 mm²/s

Vis 100:7.13 mm²/s

酸価0.01 mgKOH/g

水酸基価0.89 mgKOH/g

【0123】基油D：ペンタエリスリトール(1.0モル)とn-ヘプタン酸(1.37 ϕ)及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸(2.63 ϕ)のエステル
Vis 40:56.4 mm²/s

Vis 100:8.08 mm²/s

酸価0.01 mgKOH/g

水酸基価1.8 mgKOH/g

【0124】基油E：ネオペンチルグリコール(1.0 ϕ)とグルタル酸(0.5 ϕ)及び2-メチルヘキサン酸(1.0 ϕ)のエステル
Vis 40:31.3 mm²/s

Vis 100:5.82 mm²/s

酸価0.02 mgKOH/g

水酸基価1.2 mgKOH/g

【0125】基油F：ネオペンチルグリコール(0.5 ϕ)及び2-メチルヘキサノール(1.0 ϕ)グルタル酸(1.0 ϕ)のエステル
Vis 40:25.5 mm²/s

Vis 100:5.45 mm²/s

酸価0.02 mgKOH/g

水酸基価2.5 mgKOH/g

【0126】基油G：ポリ(オキシエチレンオキシプロピレン)グリコールモノブチルエーテル(ニューポール50HB-100、三洋化成工業(株)製)
Vis 40:20.3 mm²/s

Vis 100:4.83 mm²/s

酸価0.03 mgKOH/g

水酸基価104 mgKOH/g

【0127】基油H：ポリオキシプロピレングリコールジヘキサネート
Vis 40:17.2 mm²/s

Vis 100:3.86 mm²/s

酸価0.02 mgKOH/g

水酸基価1.2 mgKOH/g

【0128】基油I：炭酸ジメチル(1.0 ϕ)と3-メチル-1,5-ペンタンジオール(0.6 ϕ)及び3-メチルヘキサノール(0.8 ϕ)のカーボネート
Vis 40:31.6 mm²/s

Vis 100:5.93 mm²/s

酸価0.02 mgKOH/g

水酸基価0.54 mgKOH/g

なお、上記基油の粘度はJIS K-2283に基づいて測定した。また、酸価及び水酸基価はJIS K-2501に基づいて測定した。

【0129】実施例1

本発明品の耐摩耗性を調べるために、ASTM D 2670-81に準じたFalex試験を行った。A～Iの基油100重量部に対し、表1に示した酸性亜リン酸エステルとアミン化合物の調製品を表2に示す配合量で添加した潤滑油組成物にVブロックとピンを浸し、1,1,1,2-テトラフルオロエタンを10リットル/hで吹き込みながら、温度を80℃にて無負荷で10分間回転し、続いて200 lbで5分間予備回転した後、300 lbで3時間運転し、運転後のVブロックとピンの摩耗量を調べた。結果を表

2に示す。

【0130】比較品として、本発明における酸性亜リン酸エステルとアミン化合物を添加しないA～Iの基油、基油Aに調製品aを所定量より少量配合したもの、基油Aにトリクレジルフォスフェート(TCP)、トリ2-エチルヘキシルフォスフェート(TOP)、トリフェニルフォスファイト(TPPA)、ジ2-エチルヘキシルハイドロジェンフォスファイト(DOHP)、2-エチルヘキシルフォスホン酸ジ2-エチルヘキシル(DOPO)、2-エチルヘキシルアシッドハイドロジェンフォスフェート(2EHAHP)、オクチルアミン(OAm)及び表3に示す比較調製品1(特開平5-230487に

開示の酸性リン酸エステルとアミンを使用)と比較調製品2(特開平5-17794に開示の亜リン酸エステルとアミンを使用)を添加したものをを用いた。表2より本発明品1～32の摩耗量は1.1～6.6mgであり、優れた耐摩耗特性を示した。比較品の摩耗量は11.1～29.8mgであり、本発明品よりも耐摩耗特性が劣ることがわかった。特に、アミンとの併用系である比較品16(11.1mg)や比較品19(12.5mg)と比較しても、本発明品の摩耗抑制効果は、特に優れていることがわかった。

【0131】

【表1】

| 調製例 | 酸性亜リン酸エステル | 酸価 (mgKOH/g) | アミン化合物 | 塩基価 (mgKOH/g) | 混合量* (重量部) | 塩基価/酸価 (-) |
|-----|------------------------------|-----------------|------------------|------------------|---------------|---------------|
| a | 2-エチルヘキシルアジドハイドロジェンフォスファイト | 327 | オクチルアミン | 432 | 8.3 | 1.1 |
| b | 2-エチルヘキシルアジドハイドロジェンフォスファイト | 327 | オクチルアミン | 432 | 11.4 | 1.5 |
| c | 2-エチルヘキシルアジドハイドロジェンフォスファイト | 327 | オクチルアミン | 432 | 22.7 | 3.0 |
| d | プロピルアジドハイドロジェンフォスファイト | 452 | オクチルアミン | 432 | 11.5 | 1.1 |
| e | 3-メチル-2-ネニルアジドハイドロジェンフォスファイト | 255 | オクチルアミン | 432 | 7.1 | 1.2 |
| f | オクタデシルアジドハイドロジェンフォスファイト | 168 | オクチルアミン | 432 | 7.8 | 2.0 |
| g | オクタデシルアジドハイドロジェンフォスファイト | 169 | オクチルアミン | 432 | 9.8 | 2.5 |
| h | エチレンジクロールハイドロジェンフォスファイト | 445 | オクチルアミン | 432 | 10.3 | 1.0 |
| i | 4-エチルフェニルアジドハイドロジェンフォスファイト | 326 | オクチルアミン | 432 | 37.7 | 5.0 |
| j | β-クロロエチルアジドハイドロジェンフォスファイト | 388 | オクチルアミン | 432 | 35.9 | 4.0 |
| k | 4-クロロフェニルアジドハイドロジェンフォスファイト | 291 | オクチルアミン | 432 | 8.1 | 1.2 |
| l | 2-エチルヘキシルアジドハイドロジェンフォスファイト | 327 | オクチルアミン | 231 | 15.6 | 1.1 |
| m | 2-エチルヘキシルアジドハイドロジェンフォスファイト | 327 | トリメチルアミン | 152 | 23.7 | 1.1 |
| n | 2-エチルヘキシルアジドハイドロジェンフォスファイト | 327 | メチルオクチルアミン | 348 | 10.3 | 1.1 |
| o | 2-エチルヘキシルアジドハイドロジェンフォスファイト | 327 | オクタデシルアミン | 209 | 17.2 | 1.1 |
| p | 2-エチルヘキシルアジドハイドロジェンフォスファイト | 327 | 2-エチルヘキシルアミン | 432 | 8.3 | 1.1 |
| q | 2-エチルヘキシルアジドハイドロジェンフォスファイト | 327 | アニリン | 611 | 5.9 | 1.1 |
| r | 2-エチルヘキシルアジドハイドロジェンフォスファイト | 327 | フェニル-1-ナフチルアミン | 256 | 14.1 | 1.1 |
| s | 2-エチルヘキシルアジドハイドロジェンフォスファイト | 327 | オクタデシルアミノプロピルアミン | 337 | 10.7 | 1.1 |
| t | 2-エチルヘキシルアジドハイドロジェンフォスファイト | 327 | オクチルアミノプロピルアミン | 598 | 6.0 | 1.1 |

*1: 酸性亜リン酸エステル 10重量部に対するアミン化合物の混合量(重量部)

【0132】

【表2】

【0133】

【表3】

| | | 潤滑油組成物 | | | 摩耗量 (mg) |
|------|----|--------|--------------|----------------|-------------|
| | | 基油 | 表1の調製品 など | 配合量*1 (重量部) | |
| 本発明品 | 1 | A | a | 0.5 | 3.1 |
| | 2 | B | a | 0.05 | 8.6 |
| | 3 | B | a | 0.1 | 4.0 |
| | 4 | B | a | 0.5 | 3.1 |
| | 5 | B | a | 1.0 | 2.1 |
| | 6 | B | a | 5.0 | 1.6 |
| | 7 | C | a | 0.5 | 2.9 |
| | 8 | D | a | 0.5 | 3.0 |
| | 9 | E | a | 0.5 | 3.8 |
| | 10 | F | a | 0.5 | 4.0 |
| | 11 | G | a | 0.5 | 4.5 |
| | 12 | H | a | 0.5 | 4.9 |
| | 13 | I | a | 0.5 | 8.1 |
| | 14 | A | b | 0.5 | 3.6 |
| | 15 | A | c | 0.5 | 2.1 |
| | 16 | A | d | 0.5 | 4.5 |
| | 17 | A | e | 0.5 | 2.8 |
| | 18 | A | f | 0.5 | 3.8 |
| | 19 | A | g | 0.5 | 3.1 |
| | 20 | A | h | 0.5 | 1.8 |
| | 21 | A | i | 0.5 | 3.8 |
| | 22 | A | j | 0.5 | 2.7 |
| | 23 | A | k | 0.5 | 4.1 |
| | 24 | A | l | 0.5 | 1.9 |
| | 25 | A | m | 0.5 | 1.7 |
| | 26 | A | n | 0.5 | 2.8 |
| | 27 | A | o | 0.5 | 2.9 |
| | 28 | A | p | 0.5 | 5.2 |
| | 29 | A | q | 0.5 | 5.0 |
| | 30 | A | r | 0.5 | 4.8 |
| | 31 | A | s | 0.5 | 4.1 |
| | 32 | A | t | 0.5 | 3.9 |
| 比較品 | 1 | A | 無添加 | — | 18.3 |
| | 2 | B | 無添加 | — | 20.2 |
| | 3 | C | 無添加 | — | 19.8 |
| | 4 | D | 無添加 | — | 18.2 |
| | 5 | E | 無添加 | — | 23.4 |
| | 6 | F | 無添加 | — | 24.6 |
| | 7 | G | 無添加 | — | 29.8 |
| | 8 | H | 無添加 | — | 25.3 |
| | 9 | I | 無添加 | — | 26.7 |
| | 10 | A | a | 0.1 | 12.9 |
| | 11 | A | TCP | 0.5 | 13.2 |
| | 12 | A | TOP | 0.5 | 14.1 |
| | 13 | A | TPPA | 0.5 | 13.2 |
| | 14 | A | DOHP | 0.5 | 13.5 |
| | 15 | A | DOPO | 0.5 | 15.6 |
| | 16 | A | 比較調製品1 | 0.5 | 11.1 |
| | 17 | A | 2EHAHP | 0.5 | 11.5 |
| | 18 | A | OAm | 0.5 | 15.3 |
| | 19 | A | 比較調製品2 | 0.5 | 12.5 |

* 1 : 基油 100重量部に対する配合量(重量部)

| | リン化合物 | 酸 価 (mgKOH/g) | 使用量 (g) | アミン化合物 | 塩 基 価 (mgKOH/g) | 使用量 (g) | 塩基価/酸価 (-) |
|--------|----------------------|------------------|------------|-----------|--------------------|------------|---------------|
| 比較調製品1 | ビス(2-エチルヘキシル)ジホスフェート | 300 | 10 | オクタジエンアミン | 207 | 15.94 | 1.1 |
| 比較調製品2 | ジデシルハイポフェンテスファイト | 0 | 10 | デシルアミン | 298.7 | 4.43 | — |

【0134】実施例2

本発明品1～32のハイドロフルオロカーボンとの相溶性を調べるため、表4に示す潤滑油組成物と1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを10/90～50/50の重量比(潤滑油組成物/1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン)で混合し、低温での二相分離温度を測定した。結果を表4に示す。表4から判るように本発明品

はハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れている。また、潤滑油組成物中の本発明における酸性亜リン酸エステル及びアミン混合物の配合量が5重量部を超えると(比較品20)、相溶性が悪くなる。

【0135】

【表4】

| | | 潤滑油組成物 | | | 二相分離温度(℃) | | | | |
|-------|----|--------|----------|----------------|-----------|------|------|------|------|
| | | 基油 | 表1の調製品など | 配合量*1 (重量部) | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% |
| 本発明品 | 1 | A | a | 0.5 | -30 | -20 | -13 | -17 | -26 |
| | 2 | B | a | 0.1 | -50> | -42 | -34 | -36 | -50 |
| | 3 | B | a | 0.5 | -46 | -41 | -33 | -35 | -46 |
| | 4 | B | a | 1.0 | -43 | -40 | -31 | -34 | -40 |
| | 5 | B | a | 2.0 | -34 | -26 | -18 | -23 | -32 |
| | 6 | B | a | 5.0 | -26 | -15 | -2 | -17 | -50 |
| | 7 | C | a | 0.5 | -52 | -48 | -40 | -43 | -50 |
| | 8 | D | a | 0.5 | -25 | -22 | -12 | -15 | -25 |
| | 9 | E | a | 0.5 | -50> | -50> | -50> | -50> | -50> |
| | 10 | F | a | 0.5 | -50> | -44 | -47 | -50> | -50> |
| | 11 | G | a | 0.5 | -50> | -47 | -50> | -50> | -50> |
| | 12 | H | a | 0.5 | -50> | -50> | -50> | -50> | -50> |
| | 13 | I | a | 0.5 | -50> | -50> | -50> | -50> | -50> |
| | 14 | A | b | 0.5 | -27 | -22 | -14 | -15 | -26 |
| | 15 | A | c | 0.5 | -27 | -21 | -13 | -13 | -27 |
| | 16 | A | d | 0.5 | -26 | -20 | -14 | -15 | -28 |
| | 17 | A | e | 0.5 | -27 | -20 | -13 | -14 | -29 |
| | 18 | A | f | 0.5 | -28 | -21 | -15 | -17 | -27 |
| | 19 | A | g | 0.5 | -28 | -19 | -14 | -16 | -30 |
| | 20 | A | h | 0.5 | -23 | -17 | -11 | -12 | -22 |
| | 21 | A | i | 0.5 | -24 | -18 | -10 | -10 | -25 |
| | 22 | A | j | 0.5 | -27 | -19 | -14 | -16 | -29 |
| | 23 | A | k | 0.5 | -29 | -21 | -13 | -15 | -29 |
| | 24 | A | l | 0.5 | -26 | -20 | -15 | -13 | -27 |
| | 25 | A | m | 0.5 | -28 | -26 | -18 | -19 | -31 |
| | 26 | A | n | 0.5 | -31 | -26 | -19 | -20 | -28 |
| | 27 | A | o | 0.5 | -32 | -27 | -18 | -18 | -29 |
| | 28 | A | p | 0.5 | -22 | -18 | -11 | -10 | -21 |
| | 29 | A | q | 0.5 | -23 | -17 | -12 | -13 | -27 |
| | 30 | A | r | 0.5 | -29 | -23 | -15 | -17 | -28 |
| | 31 | A | s | 0.5 | -28 | -20 | -14 | -16 | -23 |
| | 32 | A | t | 0.5 | -29 | -21 | -13 | -12 | -27 |
| 比較品20 | | A | a | 8.0 | 20< | 20< | 20< | 20< | 20< |

*1: 基油 100重量部に対する配合量(重量部)

【0136】実施例3

本発明品1～32の組成物の熱安定性を調べるため、以下に示す条件でシールドチューブ試験を行った。即ち、予め水分濃度を10ppm以下、酸価を0.03(mg KOH/g)以下に調整した表5に示す潤滑油組成物10g、及び1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン5gをガラス管に取り、触媒として鉄、銅、アルミニウムを加えて封管した。175℃で14日間維持した後、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンと潤滑油組成物の外

観と析出物の有無を調べ、また封管を開けて1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを除去した後、油の酸価を調べた。その結果、表5に示すようにいずれの発明品においても、外観は良好であり、析出物はなく、また、酸価はいずれも0.03(mg KOH/g)以下と上昇は見られなかった。従って本発明品の熱安定性は良好であることがわかった。

【0137】

【表5】

| | | 潤滑油組成物 | | | 外観 | 析出物 | 油の酸価 (mgKOH/mg) |
|------------------|----|--------|------------|----------------|----|-----|--------------------|
| | | 基油 | 表1の 調製品 | 配合量*1 (重量部) | | | |
| 本 発 明 品 | 1 | A | a | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 2 | B | a | 0.1 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 3 | B | a | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 4 | B | a | 1.0 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 5 | B | a | 2.0 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 6 | B | a | 5.0 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 7 | C | a | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 8 | D | a | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 9 | E | a | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 10 | F | a | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 11 | G | a | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 12 | H | a | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 13 | I | a | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 14 | A | b | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 15 | A | c | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 16 | A | d | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 17 | A | e | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 18 | A | f | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 19 | A | g | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 20 | A | h | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 21 | A | i | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 22 | A | j | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 23 | A | k | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 24 | A | l | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 25 | A | m | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 26 | A | n | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 27 | A | o | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 28 | A | p | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 29 | A | q | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 30 | A | r | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 31 | A | s | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |
| | 32 | A | t | 0.5 | 良好 | なし | 0.03> |

*1: 基油 100重量部に対する配合量 (重量部)

【0138】

【発明の効果】本発明により、潤滑性に優れ、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性等に優れると共に、特に従

来のリン化合物とアミン化合物との併用系よりも、金属接触面における摩耗量の低減が大幅に可能な冷凍機作動流体用組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C10M 133:06

137:04)

C10N 40:30

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 富樫 博靖

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72)発明者 萩原 敏也

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内